

Docket No.: 60188-730

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of	:	Customer Number: 20277
	:	
Masayuki ENDO, et al.	:	Confirmation Number:
	:	
Serial No.:	:	Group Art Unit:
	:	
Filed: December 16, 2003	:	Examiner:
	:	
For: PATTERN FORMATION METHOD	:	

**CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

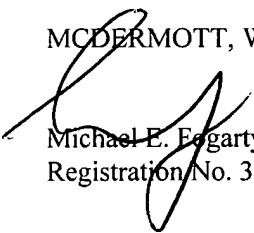
In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. JP 2003-037917, filed on February 17, 2003.

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY


Michael E. Fegarty
Registration No. 36,139

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 MEF:gav
Facsimile: (202) 756-8087
Date: December 16, 2003

60188-730
Masayuki ENDO, et al
December 16, 2003

日 本 国 特 許 庁 *McDermott, Will & Emery*
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 7 9 1 7
Application Number:

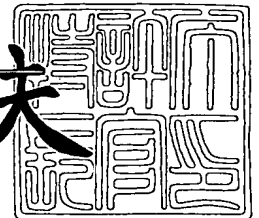
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 3 7 9 1 7]

出 願 人 松 下 電 器 産 業 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 1 0 0 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 2926440241

【提出日】 平成15年 2月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/027

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 遠藤 政孝

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 笹子 勝

【特許出願人】

 【識別番号】 000005821

 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100077931

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 前田 弘

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094134

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小山 廣毅

【選任した代理人】

 【識別番号】 100110939

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 竹内 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100110940

【弁理士】

【氏名又は名称】 嶋田 高久

【選任した代理人】

【識別番号】 100113262

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 祐二

【選任した代理人】

【識別番号】 100115059

【弁理士】

【氏名又は名称】 今江 克実

【選任した代理人】

【識別番号】 100115691

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤田 篤史

【選任した代理人】

【識別番号】 100117581

【弁理士】

【氏名又は名称】 二宮 克也

【選任した代理人】

【識別番号】 100117710

【弁理士】

【氏名又は名称】 原田 智雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100121500

【弁理士】

【氏名又は名称】 後藤 高志

【選任した代理人】**【識別番号】** 100121728**【弁理士】****【氏名又は名称】** 井関 勝守**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 014409**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0217869**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 パターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と

、
前記レジスト膜に対して、所望のパターンを有するマスクを介して、前記レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射した後、アルカリ性現像液により現像を行なって、レジストパターンを形成する工程とを備え、

前記レジスト膜の膜厚に対する前記レジストパターンの膜厚の低減割合は 5 % 以下であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】 前記化学増幅型レジスト材料はポジ型であり、

前記化学増幅型レジスト材料に含まれるアルカリ可溶性のポリマーのうち保護基により保護されているポリマーの割合である保護化率は 50 % 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 3】 前記保護基は、*t*-ブチル基又は *t*-ブチルオキシカルボニル基であることを特徴とする請求項 2 に記載のパターン形成方法。

【請求項 4】 前記化学増幅型レジスト材料はポジ型であり、

前記化学増幅型レジスト材料に含まれる酸発生剤はオニウム塩であることを特徴とする請求項 2 に記載のパターン形成方法。

【請求項 5】 前記オニウム塩は、トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホン酸、トリフェニルスルフォニウムノナフルオロブタンスルホン酸又はジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸であることを特徴とする請求項 4 に記載のパターン形成方法。

【請求項 6】 前記化学増幅型レジスト材料はポジ型であり、

前記レジスト膜を形成する工程と前記レジストパターンを形成する工程との間に、前記レジスト膜の表面に、アルカリ性現像液に対して難溶性である難溶化層を形成する工程を備えていることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 7】 前記難溶化層は、前記レジスト膜の表面にアルカリ性水溶液が供給されることにより形成されることを特徴とする請求項 6 に記載のパターン形成方法。

【請求項 8】 前記アルカリ性水溶液は、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液、テトラエチルアンモニウムヒドロオキシサイド水溶液、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロオキシサイド水溶液又はコリン水溶液であることを特徴とする請求項 7 に記載のパターン形成方法。

【請求項 9】 ポジ型の化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に対して、所望のパターンを有するマスクを介して、前記レジスト膜に対してプリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射した後、アルカリ性現像液により現像を行なって、レジストパターンを形成する工程とを備え、

前記化学増幅型レジスト材料は、光が照射されるとカルボン酸を発生するベースポリマーを有していることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 10】 前記化学増幅型レジスト材料は、光が照射されるとカルボン酸を発生する溶解阻害剤を有していることを特徴とする請求項 9 に記載のパターン形成方法。

【請求項 11】 ポジ型の化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に対して、所望のパターンを有するマスクを介して、前記レジスト膜に対してプリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射した後、アルカリ性現像液により現像を行なって、レジストパターンを形成する工程とを備え、

前記化学増幅型レジスト材料は、光が照射されるとカルボン酸を発生する溶解阻害剤を有していることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 12】 前記カルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸又は α -トリフルオロメチルアクリル酸であることを特徴とする請求項 9 又は 11 に記載のパターン形成方法。

【請求項 13】 ポジ型の化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に対して、所望のパターンを有するマスクを介して、前記レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射した後、アルカリ性現像液により現像を行なって、レジストパターンを形成する工程とを備え、

前記化学増幅型レジスト材料は、光が照射されるとスルホン酸を発生するベースポリマーを有していることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 14】 前記化学増幅型レジスト材料は、光が照射されるとスルホン酸を発生する溶解阻害剤を有していることを特徴とする請求項 9 に記載のパターン形成方法。

【請求項 15】 ポジ型の化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に対して、所望のパターンを有するマスクを介して、前記レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射した後、アルカリ性現像液により現像を行なって、レジストパターンを形成する工程とを備え、

前記化学増幅型レジスト材料は、光が照射されるとスルホン酸を発生する溶解阻害剤を有していることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 16】 前記スルホン酸は、ビニールスルホン酸又はスチレンスルホン酸であることを特徴とする請求項 13 又は 15 に記載のパターン形成方法。

【請求項 17】 ポジ型の化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に対して、所望のパターンを有するマスクを介して、前記レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射した後、アルカリ性現像液により現像を行なって、レジストパターンを形成する工程とを備え、

前記化学増幅型レジスト材料は、酸を有していることを特徴とするパターン形

成方法。

【請求項 18】 前記酸は、酢酸、アクリル酸又はギ酸であることを特徴とする特許請求項 17 に記載のパターン形成方法。

【請求項 19】 前記露光光は、紫外線、KrF エキシマレーザ光、ArF エキシマレーザ光、F₂ レーザ光又は極紫外線であることを特徴とする請求項 1 ～ 18 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は半導体集積回路の製造プロセスにおいて用いられるパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体集積回路の大集積化及び半導体素子のダウンサイジング化に伴って、リソグラフィ技術の開発の加速が望まれている。

【0003】

現在のところ、水銀ランプ、KrF エキシマレーザ、ArF エキシマレーザ等を露光光とする光リソグラフィによりパターン形成が行われているが、露光装置においては、露光光の短波長化のアプローチと共に、縮小投影レンズの高NA（開口数）化が盛んに行われている。

【0004】

特に、高NA化は盛んに行なわれており、NAは現在0.7程度であるが、今後は0.9以上になることも予測されている。

【0005】

以下、従来から知られている化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜に対して、NAが0.9以上である露光光を選択的に照射してレジストパターンを形成する方法について、図9(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0006】

まず、以下の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0007】

ポリ((*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレン)-(ヒドロキシスチレン)) (但し、*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレン：ヒドロキシスチレン=35mol%：65mol%) (ベースポリマー) 2 g
N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド (酸発生剤) 0.4 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 20 g

【0008】

次に、図9(a)に示すように、基板1の上に前述の化学増幅型レジスト材料を塗布して、膜厚が0.4 μ mであるレジスト膜2を形成する。

【0009】

次に、図9(b)に示すように、レジスト膜2に対して、NAが0.92であるKrFエキシマレーザ光3をフォトマスク4を介して照射してパターン露光を行なう。

【0010】

次に、図9(c)に示すように、基板1に対して、ホットプレートにより100℃の温度下で60秒間の加熱を行なう。このようにすると、レジスト膜2の露光部2aにおいては、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜2の未露光部2bにおいては、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0011】

次に、レジスト膜2を2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液(アルカリ性現像液)により現像を行なうと、図9(d)に示すように、レジスト膜2の未露光部2bよりなり0.13 μ mのライン幅を有するレジストパターン5が得られる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、図9(d)に示すように、レジストパターン5においては、大きい膜減りが発生していると共に断面形状が不良であった。このような不良のレジスト

パターン 5 をマスクにして被処理膜に対してエッチングを行なうと、得られるパターンの形状も不良になるので、半導体製造プロセスにおける歩留まりの悪化を招くという問題がある。

【0013】

ところで、露光光の NA が 0.9 以上になると、ポーラリゼーション効果が現れて、却って、レジスト膜に入射する光のコントラストが低下することが提唱されている（非特許文献 1 を参照）。

【0014】

【非特許文献 1】

T.A.Brunner et al., “High-NA lithographic imagery at Brewster’s angle”, Proc.SPIE, vol.4691, 1 (2002))

この文献において示されている Brewster’s angle（ブリュースター角） θ とは、屈折率が n である物質（例えば、レジスト膜）の表面に入射した後、該表面から反射してくる光が、物質の表面と完全に平行な方向に局在化する場合に $\tan \theta = n$ で表される値である（図 10 を参照）。

【0015】

縮小投影レンズの NA の根拠となる θ_1 ($NA = \sin \theta_1$)（図 11 を参照）の値がブリュースター角： θ の値以上になると、ポーラリゼーション効果と呼ばれる現象、つまりレジスト膜に入射する光のコントラストが低下する現象が起こることが提唱されている。

【0016】

このポーラリゼーション効果により、レジスト膜 2 に照射される露光光の光コントラストが低下したために、レジストパターン 5 の断面形状が不良になったものと考えられる。

【0017】

前記に鑑み、本発明は、レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を用いてレジストパターンを形成するにも拘わらず、レジストパターンの断面形状が良好になるようにすることを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するため、本発明は、レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射する場合に発生する、露光光のコントラストの低減を、レジスト膜の溶解コントラストを高くすることにより補うものである。ここで、レジスト膜の溶解コントラストは、ポジ型のレジスト膜の溶解コントラスト＝（レジスト膜の露光部の溶解レート）／（レジスト膜の未露光部の溶解レート）、又は、ネガ型のレジスト膜の溶解コントラスト＝（レジスト膜の未露光部の溶解レート）／（レジスト膜の露光部の溶解レート）で定義される。

【0019】

従って、ポジ型の化学増幅型レジスト材料を用いる場合には、レジスト膜の露光部の溶解レートを高くするか又はレジスト膜の未露光部の溶解レートを低くすることにより、レジスト膜の溶解コントラストを向上させることができ、ネガ型の化学増幅型レジスト材料を用いる場合には、レジスト膜の未露光部の溶解レートを高くするか又はレジスト膜の露光部の溶解レートを低くすることにより、レジスト膜の溶解コントラストを向上させることができる。

【0020】

本発明は、前記の知見に基づいてなされたものであって、具体的には以下の方法によって実現される。

【0021】

本発明に係る第1のパターン形成方法は、化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して、所望のパターンを有するマスクを介して、レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射した後、アルカリ性現像液により現像を行なって、レジストパターンを形成する工程とを備え、レジスト膜の膜厚に対するレジストパターンの膜厚の低減割合は5%以下であることを特徴とする。

【0022】

第1のパターン形成方法によると、レジスト膜の膜厚に対するレジストパターンの膜厚の低減割合は5%以下であるため、つまり、ポジ型の化学増幅型レジスト膜の場合にはレジスト膜の未露光部の溶解レートが確実に低くなり、ネガ型の

化学増幅型レジスト膜の場合にはレジスト膜の露光部の溶解レートが確実に低くなるため、いずれの場合においても、レジスト膜の溶解コントラストは確実に向上する。従って、レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を用いることに起因する露光光のコントラストの低減は、レジスト膜の溶解コントラストの向上により補填されるので、得られるレジストパターンの形状は良好になる。

【0023】

第1のパターン形成方法において、化学増幅型レジスト材料はポジ型であり、化学増幅型レジスト材料に含まれるアルカリ可溶性のポリマーのうち保護基により保護されているポリマーの割合である保護化率は50%以上であることが好ましい。

【0024】

このように、ポジ型の化学増幅型レジスト材料に含まれるアルカリ可溶性のポリマーのうち保護基により保護されているポリマーの割合（保護化率）を50%以上にすると、ポジ型のレジスト膜の未露光部の溶解レートは確実に低くなるので、レジスト膜の膜厚に対するレジストパターンの膜厚の低減割合を5%以下に抑制することができる。

【0025】

この場合、保護基としては、 t -ブチル基又は t -ブチルオキシカルボニル基を用いることができる。

【0026】

第1のパターン形成方法において、化学増幅型レジスト材料はポジ型であり、化学増幅型レジスト材料に含まれる酸発生剤はオニウム塩であることが好ましい。

【0027】

このように、ポジ型の化学増幅型レジスト材料に含まれる酸発生剤として、揮発性が高いオニウム塩を用いると、ポジ型のレジスト膜の未露光部の溶解レートは確実に低くなるので、レジスト膜の膜厚に対するレジストパターンの膜厚の低減割合を5%以下に抑制することができる。

【0028】

この場合、オニウム塩としては、トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタン sulfonic 酸、トリフェニルスルフォニウムノナフルオロブタン sulfonic 酸又はジフェニルヨードニウムトリフルオロメタン sulfonic 酸を用いることができる。

【0029】

第1のパターン形成方法において、化学増幅型レジスト材料はポジ型であり、レジスト膜を形成する工程とレジストパターンを形成する工程との間に、レジスト膜の表面に、アルカリ性現像液に対して難溶性である難溶化層を形成する工程を備えていることが好ましい。

【0030】

このように、ポジ型の化学増幅型レジスト膜の表面に難溶化層を形成しておく、ポジ型のレジスト膜の未露光部の溶解レートは確実に低くなるので、レジスト膜の膜厚に対するレジストパターンの膜厚の低減割合を5%以下に抑制することができる。この場合、レジスト膜の露光部の表面にも難溶化層は形成されるが、レジスト膜の露光部がアルカリ性現像液に溶解していく過程において難溶化層は消滅していくので、レジスト膜の露光部の溶解レートは実質的に変化しない。

【0031】

この場合、難溶化層は、レジスト膜の表面にアルカリ性水溶液が供給されることにより形成されることが好ましい。

【0032】

このようにすると、レジスト膜の表面に難溶化層を確実に形成することができる。

【0033】

難溶化層を形成するためのアルカリ性水溶液としては、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液、テトラ-n-ブチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液又はコリン水溶液を用いることができる。

【0034】

本発明に係る第2のパターン形成方法は、ポジ型の化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して、所望のパターンを有するマスクを介して、レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射した後、アルカリ性現像液により現像を行なって、レジストパターンを形成する工程とを備え、化学増幅型レジスト材料は、光が照射されるとカルボン酸を発生するベースポリマーを有していることを特徴とする。

【0035】

第2のパターン形成方法によると、ポジ型の化学増幅型レジスト材料は、光が照射されるとカルボン酸を発生するベースポリマーを有しているため、ポジ型の化学増幅型レジスト膜に露光光が照射されると、レジスト膜の露光部においては強酸であるカルボン酸が発生し、これによって、レジスト膜の露光部の溶解レートが確実に高くなるので、レジスト膜の溶解コントラストは確実に向上する。従って、レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を用いることに起因する露光光のコントラストの低減は、レジスト膜の溶解コントラストの向上により補填されるので、得られるレジストパターンの形状は良好になる。

【0036】

第2のパターン形成方法において、化学増幅型レジスト材料は、光が照射されるとカルボン酸を発生する溶解阻害剤を有していることが好ましい。

【0037】

このようにすると、ポジ型のレジスト膜の露光部の溶解レートが一層高くなるので、レジスト膜の溶解コントラストは一層向上する。

【0038】

本発明に係る第3のパターン形成方法は、ポジ型の化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して、所望のパターンを有するマスクを介して、レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射した後、アルカリ性現像液により現像を行なって、レジストパターンを形成する工程とを備え、化学増幅型レジスト材料は、光が照射されるとカルボン酸を発生する溶解阻害剤を有していることを特徴とする。

【0039】

第3のパターン形成方法によると、ポジ型の化学増幅型レジスト材料は、光が照射されるとカルボン酸を発生する溶解阻害剤を有しているため、ポジ型の化学増幅型レジスト膜に露光光が照射されると、レジスト膜の露光部においては強酸であるカルボン酸が発生し、これによって、レジスト膜の露光部の溶解レートが確実に高くなるので、レジスト膜の溶解コントラストは確実に向上する。従って、レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を用いることに起因する露光光のコントラストの低減は、レジスト膜の溶解コントラストの向上により補填されるので、得られるレジストパターンの形状は良好になる。

【0040】

第2又は第3のパターン形成方法において、ベースポリマー又は溶解阻害剤から発生するカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸又は α -トリフルオロメチルアクリル酸が挙げられる。

【0041】

本発明に係る第4のパターン形成方法は、ポジ型の化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して、所望のパターンを有するマスクを介して、レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射した後、アルカリ性現像液により現像を行なって、レジストパターンを形成する工程とを備え、化学増幅型レジスト材料は、光が照射されるとスルホン酸を発生するベースポリマーを有していることを特徴とする。

【0042】

第4のパターン形成方法によると、ポジ型の化学増幅型レジスト材料は、光が照射されるとスルホン酸を発生するベースポリマーを有しているため、ポジ型の化学増幅型レジスト膜に露光光が照射されると、レジスト膜の露光部においては強酸であるスルホン酸が発生し、これによって、レジスト膜の露光部の溶解レートが確実に高くなるので、レジスト膜の溶解コントラストは確実に向上する。従って、レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を用いることに起因する露光光のコントラストの低減は、レジスト膜の溶解コ

ントラストの向上により補填されるので、得られるレジストパターンの形状は良好になる。

【0043】

第4のパターン形成方法において、化学増幅型レジスト材料は、光が照射されるとスルホン酸を発生する溶解阻害剤を有していることが好ましい。

【0044】

このようにすると、ポジ型のレジスト膜の露光部の溶解レートが一層高くなるので、レジスト膜の溶解コントラストは一層向上する。

【0045】

本発明に係る第5のパターン形成方法は、ポジ型の化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して、所望のパターンを有するマスクを介して、レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射した後、アルカリ性現像液により現像を行なって、レジストパターンを形成する工程とを備え、化学増幅型レジスト材料は、光が照射されるとスルホン酸を発生する溶解阻害剤を有していることを特徴とする。

【0046】

第5のパターン形成方法によると、ポジ型の化学増幅型レジスト材料は、光が照射されるとスルホン酸を発生する溶解阻害剤を有しているため、ポジ型の化学増幅型レジスト膜に露光光が照射されると、レジスト膜の露光部においては強酸であるスルホン酸が発生し、これによって、レジスト膜の露光部の溶解レートが確実に高くなるので、レジスト膜の溶解コントラストは確実に向上する。従って、レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を用いることに起因する露光光のコントラストの低減は、レジスト膜の溶解コントラストの向上により補填されるので、得られるレジストパターンの形状は良好になる。

【0047】

第4又は第5のパターン形成方法において、ベースポリマー又は溶解阻害剤から発生するスルホン酸としては、ビニールスルホン酸又はスチレンスルホン酸が挙げられる。

【0048】

本発明に係る第6のパターン形成方法は、ポジ型の化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して、所望のパターンを有するマスクを介して、レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射した後、アルカリ性現像液により現像を行なって、レジストパターンを形成する工程とを備え、化学増幅型レジスト材料が酸を有していることを特徴とする。

【0049】

第6のパターン形成方法によると、ポジ型の化学増幅型レジスト材料が酸を有しているため、ポジ型の化学増幅型レジスト膜に露光光が照射されると、レジスト膜の露光部の溶解レートが確実に高くなるので、レジスト膜の溶解コントラストは確実に向上する。従って、レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を用いることに起因する露光光のコントラストの低減は、レジスト膜の溶解コントラストの向上により補填されるので、得られるレジストパターンの形状は良好になる。

【0050】

第6のパターン形成方法において、化学増幅型レジスト材料に含まれる酸としては、酢酸、アクリル酸又はギ酸を用いることができる。

【0051】

第1～第6のパターン形成方法において用いられる露光光としては、紫外線、KrFエキシマレーザ光、ArFエキシマレーザ光、F₂レーザ光又は極紫外線が挙げられる。

【0052】**【発明の実施の形態】****(第1の実施形態)**

以下、第1の実施形態に係るパターン形成方法について、図1(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0053】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0054】

ポリ((*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレン)-(ヒドロキシスチレン)) (但し、*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレン：ヒドロキシスチレン=60mol%：40mol%) (ベースポリマー) 2 g
N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド (酸発生剤)
..... 0.4 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 20 g

【0055】

次に、図1(a)に示すように、基板10の上に前述の化学増幅型レジスト材料を塗布して、膜厚が0.4 μ mであるレジスト膜11を形成する。

【0056】

次に、図1(b)に示すように、レジスト膜11に対して、NAが0.92であるKrFエキシマレーザ光12をフォトマスク13を介して照射してパターン露光を行なう。この場合、NAが0.92であるため、KrFエキシマレーザ光12よりなる露光光はレジスト膜11に対してブリュースター角で入射する光成分を有している。

【0057】

次に、図1(c)に示すように、基板10に対して、ホットプレートにより110℃の温度下で60秒間の加熱を行なう。このようにすると、レジスト膜11の露光部11aにおいては、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜11の未露光部11bにおいては、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0058】

次に、レジスト膜11を2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液 (アルカリ性現像液) により現像を行なうと、図1(d)に示すように、レジスト膜11の未露光部11bよりなり、0.13 μ mのライン幅を有すると共に良好な断面形状を有するレジストパターン14が得られる。

【0059】

第1の実施形態によると、化学増幅型レジスト材料に含まれるアルカリ可溶性

のポリマーのうち保護基により保護されているポリマーの割合である保護化率は 60%であって、50%以上であるため、レジスト膜 11 の膜厚に対するレジストパターン 14 の膜厚の低減割合は 5%以下である。このため、ポジ型の化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜 11 の未露光部 11b の溶解レートが確実に低くなるので、レジスト膜 11 の溶解コントラストは確実に向上する。

【0060】

従って、第 1 の実施形態によると、レジスト膜 11 に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射することによるポーラリゼーション効果に起因して発生する露光光のコントラストの低減は、レジスト膜 11 の溶解コントラストの向上により補填されるので、レジストパターン 14 の形状は良好になる。

【0061】

尚、第 1 の実施形態においては、保護基として、 t -ブチルオキシカルボニル基を用いたが、これに代えて、 t -ブチル基を用いてもよい。

【0062】

また、第 1 の実施形態においては、ポジ型の化学増幅型レジスト材料を用いたが、これに代えて、ネガ型の化学増幅型レジスト材料を用いてもよい。この場合にも、レジスト膜の膜厚に対するレジストパターンの膜厚の低減割合を 5%以下にすると、ネガ型の化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜の露光部の溶解レートが確実に低くなるので、レジスト膜の溶解コントラストは確実に向上する。

【0063】

(第 2 の実施形態)

以下、第 2 の実施形態に係るパターン形成方法について、図 2 (a) ~ (d) を参照しながら説明する。

【0064】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0065】

ポリ((t -ブトキシカルボニルオキシスチレン)-(ヒドロキシスチレン)) (但

し、 t -ブトキシカルボニルオキシシチレン：ヒドロキシシチレン＝40mol%：60mol%）（ベースポリマー）…………… 2 g
トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホン酸（酸発生剤）…………… 0.4 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（溶媒）…………… 20 g

【0066】

次に、図2(a)に示すように、基板20の上に前述の化学増幅型レジスト材料を塗布して、膜厚が $0.4\mu\text{m}$ であるレジスト膜21を形成する。

【0067】

次に、図2(b)に示すように、レジスト膜21に対して、NAが0.92であるKrFエキシマレーザ光22をフォトマスク23を介して照射してパターン露光を行なう。この場合、NAが0.92であるため、KrFエキシマレーザ光22よりなる露光光はレジスト膜21に対してブリュースター角で入射する光成分を有している。

【0068】

次に、図2(c)に示すように、基板20に対して、ホットプレートにより 110°C の温度下で60秒間の加熱を行なう。このようにすると、レジスト膜21の露光部21aにおいては、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜21の未露光部21bにおいては、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0069】

次に、レジスト膜21を2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）により現像を行なうと、図2(d)に示すように、レジスト膜21の未露光部21bよりなり、 $0.13\mu\text{m}$ のライン幅を有すると共に良好な断面形状を有するレジストパターン24が得られる。

【0070】

第2の実施形態によると、化学増幅型レジスト材料に含まれる酸発生剤は揮発性が高いオニウム塩であるため、ポジ型の化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜21の未露光部21aの溶解レートが確実に低くなるので、レジスト膜2

1の膜厚に対するレジストパターン24の膜厚の低減割合を4%程度で抑制することができる。

【0071】

従って、第2の実施形態によると、レジスト膜21に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射することによるポーラリゼーション効果に起因して発生する露光光のコントラストの低減は、レジスト膜21の溶解コントラストの向上により補填されるので、レジストパターン24の形状は良好になる。

【0072】

尚、第2の実施形態においては、酸発生剤となるオニウム塩として、トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホン酸を用いたが、これに代えて、トリフェニルスルフォニウムノナフルオロブタンスルホン酸又はジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸を用いてもよい。

【0073】

(第3の実施形態)

以下、本発明の第3の実施形態に係るパターン形成方法について、図3(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0074】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0075】

ポリ((*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレン)-(ヒドロキシスチレン)) (但し、*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレン：ヒドロキシスチレン=35mol%：65mol%) (ベースポリマー) 2 g
N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド (酸発生剤)
..... 0.4 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 20 g

【0076】

次に、図3(a)に示すように、基板30の上に前述の化学増幅型レジスト材料を塗布して、膜厚が0.4 μmであるレジスト膜31を形成する。

【0077】

次に、図3(b)に示すように、レジスト膜31の上に、例えば、1.0wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液よりなるアルカリ性水溶液32を60秒間供給する。このようにすると、レジスト膜31の表面には、アルカリ性現像液に対して難溶性である難溶化層33が形成される。

【0078】

次に、図3(c)に示すように、レジスト膜31に対して、NAが0.92であるKrFエキシマレーザ光34をフォトマスク35を介して照射してパターン露光を行なう。この場合、NAが0.92であるため、KrFエキシマレーザ光34よりなる露光光はレジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有している。

【0079】

次に、図3(d)に示すように、基板30に対して、ホットプレートにより110℃の温度下で60秒間の加熱を行なう。このようにすると、レジスト膜31の露光部31aにおいては、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜31の未露光部31bにおいては、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0080】

次に、レジスト膜31を2.38wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）により現像を行なうと、図3(e)に示すように、レジスト膜31の未露光部31bよりなり、0.13 μ mのライン幅を有すると共に良好な断面形状を有するレジストパターン36が得られる。

【0081】

第3の実施形態によると、ポジ型の化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜31の表面に難溶化層33を形成しておいてからアルカリ性現像液を用いて現像を行なうため、レジスト膜31の未露光部31bの溶解レートは確実に低くなるので、レジスト膜31の膜厚に対するレジストパターン36の膜厚の低減割合を5%以下に抑制することができる。この場合、レジスト膜31の露光部31aの表面にも難溶化層33が形成されるが、レジスト膜31の露光部31aがアル

カリ性現像液に溶解していく過程において難溶化層 33 は消滅していくので、レジスト膜の 31 の露光部 31a の溶解レートは実質的に変化しない。

【0082】

従って、第 3 の実施形態によると、レジスト膜 31 に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射することによるポーラリゼーション効果に起因して発生する露光光のコントラストの低減は、レジスト膜 31 の溶解コントラストの向上により補填されるので、レジストパターン 36 の形状は良好になる。

【0083】

尚、第 3 の実施形態においては、アルカリ性水溶液であるテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液の濃度を 1.0 wt % とし、難溶化処理の時間を 60 秒間としたが、これらの条件は適宜変更可能であり、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液の濃度が 2.0 wt % の場合には処理時間を 20 秒間とし、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液の濃度が 0.5 wt % の場合には処理時間を 140 秒間とすることができる。

【0084】

また、第 3 の実施形態においては、アルカリ性水溶液として、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液を用いたが、これに代えて、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液、テトラ n-ブチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液又はコリン水溶液等を用いてもよい。

【0085】

(第 4 の実施形態)

以下、第 4 の実施形態に係るパターン形成方法について、図 4 (a) ~ (d) を参照しながら説明する。

【0086】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0087】

ポリ((2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート)-(メバロニックラクトンメタクリレート)) (但し、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート：メ

バロニックラクトンメタクリレート=40mol%:60mol%) (ベースポリマー)
..... 2 g
t-ブチルメタクリレート (溶解阻害剤) 0.30 g
N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド (酸発生剤)
..... 0.35 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 20 g

【0088】

次に、図4(a)に示すように、基板40の上に前述の化学増幅型レジスト材料を塗布して、膜厚が0.35 μm であるレジスト膜41を形成する。

【0089】

次に、図4(b)に示すように、レジスト膜41に対して、NAが0.92であるArFエキシマレーザ光42をフォトマスク43を介して照射してパターン露光を行なう。この場合、NAが0.92であるため、ArFエキシマレーザ光42よりなる露光光はレジスト膜41に対してブリュースター角で入射する光成分を有している。

【0090】

次に、図4(c)に示すように、基板40に対して、ホットプレートにより110℃の温度下で60秒間の加熱を行なう。このようにすると、レジスト膜41の露光部41aにおいては、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜41の未露光部41bにおいては、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0091】

次に、レジスト膜41を2.38 wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液 (アルカリ性現像液) により現像を行なうと、図4(d)に示すように、レジスト膜41の未露光部41bよりなり、0.11 μm のライン幅を有すると共に良好な断面形状を有するレジストパターン44が得られる。

【0092】

第4の実施形態によると、レジスト膜41にArFエキシマレーザ光42よりなる露光光が照射されると、レジスト膜41の露光部41aにおいては、ベース

ポリマー及び溶解阻害剤から強酸であるカルボン酸が発生するため、溶解レートが確実に高くなるので、レジスト膜 41 の溶解コントラストは確実に向上する。

【0093】

従って、第 4 の実施形態によると、レジスト膜 41 に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射することによるポーラリゼーション効果に起因して発生する露光光のコントラストの低減は、レジスト膜 41 の溶解コントラストの向上により補填されるので、レジストパターン 44 の形状は良好になる。

【0094】

尚、第 4 の実施形態において用いられる、光が照射されるとカルボン酸を発生するベースポリマーとしては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸又はポリ (α -トリフルオロメチルアクリル酸) 等のエステルが挙げられ、具体的には、ポリ (t -ブチルアクリレート)、ポリ (メトキシメチルアクリレート)、ポリ (エトキシメチルアクリレート)、ポリ (2-メチル-2-アダマンチルアクリレート)、ポリ (t -ブチルメタクリレート)、ポリ (メトキシメチルメタクリレート)、ポリ (エトキシメチルメタクリレート)、ポリ (2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート)、ポリ (t -ブチル- α -トリフルオロメチルアクリレート)、ポリ (メトキシメチル- α -トリフルオロメチルアクリレート)、ポリ (エトキシメチル- α -トリフルオロメチルアクリレート) 又はポリ (2-メチル-2-アダマンチル- α -トリフルオロメチルアクリレート) 等が挙げられるが、これらに限らない。

【0095】

また、光が照射されるとカルボン酸を発生する溶解阻害剤としては、アクリル酸、メタクリル酸又は α -トリフルオロメチルアクリル酸等のエステルが挙げられ、具体的には、 t -ブチルアクリレート、メトキシメチルアクリレート、エトキシメチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、 t -ブチルメタクリレート、メトキシメチルメタクリレート、エトキシメチルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、 t -ブチル- α -トリフルオロメチルアクリレート、メトキシメチル- α -トリフルオロメチルアクリ

レート、エトキシメチル- α -トリフルオロメチルアクリレート又は2-メチル-2-アダマンチル- α -トリフルオロメチルアクリレート等が挙げられるが、これらに限らない。

【0096】

さらに、第4の実施形態においては、ベースポリマー及び溶解阻害剤の両方が、光が照射されるとカルボン酸を発生する化学増幅型レジスト材を用いたが、これに代えて、ベースポリマーのみが、光が照射されるとカルボン酸を発生する化学増幅型レジスト材を用いてもよい。

【0097】

(第5の実施形態)

以下、第5の実施形態に係るパターン形成方法について、図5(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0098】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0099】

ポリ((t-ブトキシカルボニルオキシスチレン)-(ヒドロキシスチレン)) (但し、t-ブトキシカルボニルオキシスチレン:ヒドロキシスチレン=40mol%:60mol%) (ベースポリマー) 2 g
2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート (溶解阻害剤) 0.30 g
N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド (酸発生剤)
..... 0.35 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 20 g

【0100】

次に、図5(a)に示すように、基板50の上に前述の化学増幅型レジスト材料を塗布して、膜厚が0.35 μ mであるレジスト膜51を形成する。

【0101】

次に、図5(b)に示すように、レジスト膜51に対して、NAが0.92であるKrFエキシマレーザ光52をフォトマスク53を介して照射してパターン露光を行なう。この場合、NAが0.92であるため、KrFエキシマレーザ光5

2よりなる露光光はレジスト膜51に対してブリュースター角で入射する光成分を有している。

【0102】

次に、図5(c)に示すように、基板50に対して、ホットプレートにより100℃の温度下で60秒間の加熱を行なう。このようにすると、レジスト膜51の露光部51aにおいては、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜51の未露光部51bにおいては、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0103】

次に、レジスト膜51を2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）により現像を行なうと、図5(d)に示すように、レジスト膜51の未露光部51bよりなり、0.13μmのライン幅を有すると共に良好な断面形状を有するレジストパターン54が得られる。

【0104】

第5の実施形態によると、レジスト膜51にKrFエキシマレーザ光52よりなる露光光が照射されると、レジスト膜51の露光部51aにおいては、溶解阻害剤から強酸であるカルボン酸が発生するため、溶解レートが確実に高くなるので、レジスト膜51の溶解コントラストは確実に向上する。

【0105】

従って、第5の実施形態によると、レジスト膜51に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射することによるポーラリゼーション効果に起因して発生する露光光のコントラストの低減は、レジスト膜51の溶解コントラストの向上により補填されるので、レジストパターン54の形状は良好になる。

【0106】

第5の実施形態において用いられる、光が照射されるとカルボン酸を発生する溶解阻害剤としては、アクリル酸、メタクリル酸又はα-トリフルオロメチルアクリル酸等のエステルが挙げられ、具体的には、t-ブチルアクリレート、メトキシメチルアクリレート、エトキシメチルアクリレート、2-メチル-2-アダ

マンチルアクリレート、 t -ブチルメタクリレート、メトキシメチルメタクリレート、エトキシメチルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、 t -ブチル- α -トリフルオロメチルアクリレート、メトキシメチル- α -トリフルオロメチルアクリレート、エトキシメチル- α -トリフルオロメチルアクリレート又は2-メチル-2-アダマンチル- α -トリフルオロメチルアクリレート等が挙げられるが、これらに限らない。

【0107】

(第6の実施形態)

以下、第6の実施形態に係るパターン形成方法について、図6(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0108】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0109】

ポリ((t -ブトキシカルボニルオキシスルフォニルスチレン)-(スチレンスルフォン酸)) (但し、 t -ブトキシカルボニルオキシスルフォニルスチレン:スチレンスルフォン酸=30mol%:70mol%) (ベースポリマー) 2 g
 スチレンスルフォン酸- t -ブチルエステル (溶解阻害剤) 0.30 g
 N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド (酸発生剤)
 0.35 g
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 20 g

【0110】

次に、図6(a)に示すように、基板60の上に前述の化学増幅型レジスト材料を塗布して、膜厚が0.4 μ mであるレジスト膜61を形成する。

【0111】

次に、図6(b)に示すように、レジスト膜61に対して、NAが0.92であるKrFエキシマレーザ光62をフォトマスク63を介して照射してパターン露光を行なう。この場合、NAが0.92であるため、KrFエキシマレーザ光62よりなる露光光はレジスト膜61に対してブリュースター角で入射する光成分を有している。

【0112】

次に、図6(c)に示すように、基板60に対して、ホットプレートにより110℃の温度下で60秒間の加熱を行なう。このようにすると、レジスト膜61の露光部61aにおいては、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜61の未露光部61bにおいては、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0113】

次に、レジスト膜61を2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）により現像を行なうと、図6(d)に示すように、レジスト膜61の未露光部61bよりなり、0.13 μ mのライン幅を有すると共に良好な断面形状を有するレジストパターン64が得られる。

【0114】

第6の実施形態によると、レジスト膜61にKrFエキシマレーザ光62よりなる露光光が照射されると、レジスト膜61の露光部61aにおいては、ベースポリマー及び溶解阻害剤から強酸であるスルホン酸が発生するため、溶解レートが確実に高くなるので、レジスト膜61の溶解コントラストは確実に向上する。

【0115】

従って、第6の実施形態によると、レジスト膜61に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射することによるポーラリゼーション効果に起因して発生する露光光のコントラストの低減は、レジスト膜61の溶解コントラストの向上により補填されるので、レジストパターン64の形状は良好になる。

【0116】

尚、第6の実施形態において用いられる、光が照射されるとスルホン酸を発生するベースポリマーとしては、ポリスチレンスルホン酸又はポリノルボルネンスルホン酸等のエステルが挙げられ、具体的には、ポリ（スチレンスルホン酸-*t*-ブチルエステル）、ポリ（スチレンスルホン酸-2-メチル-2-アダマンチルエステル）、ポリ（ノルボルネンスルホン酸-*t*-ブチルエステ

ル) 又はポリ (ノルボルネンスルホン酸-2-メチル-2-アダマンチルエステル) 等が挙げられるが、これらに限らない。

【0117】

また、光が照射されるとスルホン酸を発生する溶解阻害剤としては、スチレンスルホン酸又はノルボルネンスルホン酸等のエステルが挙げられ、具体的には、スチレンスルホン酸-*t*-ブチルエステル、スチレンスルホン酸-2-メチル-2-アダマンチルエステル、ノルボルネンスルホン酸-*t*-ブチルエステル又はノルボルネンスルホン酸-2-メチル-2-アダマンチルエステル等が挙げられるが、これらに限らない。

【0118】

さらに、第6の実施形態においては、ベースポリマー及び溶解阻害剤の両方が、光が照射されるとスルホン酸を発生する化学増幅型レジスト材を用いたが、これに代えて、ベースポリマーのみが、光が照射されるとスルホン酸を発生する化学増幅型レジスト材を用いてもよい。

【0119】

(第7の実施形態)

以下、本発明の第7の実施形態に係るパターン形成方法について、図7(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0120】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0121】

ポリ((*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレン)-(ヒドロキシスチレン)) (但し、*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレン：ヒドロキシスチレン=30mol%：70mol%) (ベースポリマー) 2 g
 スチレンスルホン酸-*t*-ブチルエステル (溶解阻害剤) 0.30 g
 N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド (酸発生剤)
 0.35 g
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 20 g

【0122】

次に、図 7 (a) に示すように、基板 7 0 の上に前述の化学増幅型レジスト材料を塗布して、膜厚が $0.4 \mu\text{m}$ であるレジスト膜 7 1 を形成する。

【0123】

次に、図 7 (b) に示すように、レジスト膜 7 1 に対して、NA が 0.92 である KrF エキシマレーザ光 7 2 をフォトマスク 7 3 を介して照射してパターン露光を行なう。この場合、NA が 0.92 であるため、KrF エキシマレーザ光 7 2 よりなる露光光はレジスト膜 7 1 に対してブリュースター角で入射する光成分を有している。

【0124】

次に、図 7 (c) に示すように、基板 7 0 に対して、ホットプレートにより 100°C の温度下で 60 秒間の加熱を行なう。このようにすると、レジスト膜 7 1 の露光部 7 1 a においては、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜 7 1 の未露光部 7 1 b においては、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0125】

次に、レジスト膜 7 1 を 2.38 wt % のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）により現像を行なうと、図 7 (d) に示すように、レジスト膜 7 1 の未露光部 7 1 b よりなり、 $0.13 \mu\text{m}$ のライン幅を有すると共に良好な断面形状を有するレジストパターン 7 4 が得られる。

【0126】

第 7 の実施形態によると、レジスト膜 7 1 に KrF エキシマレーザ光 7 2 よりなる露光光が照射されると、レジスト膜 7 1 の露光部 7 1 a においては、溶解阻害剤から強酸であるスルホン酸が発生するため、溶解レートが確実に高くなるので、レジスト膜 7 1 の溶解コントラストは確実に向上する。

【0127】

従って、第 7 の実施形態によると、レジスト膜 7 1 に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射することによるポーラリゼーション効果に起因して発生する露光光のコントラストの低減は、レジスト膜 7 1 の溶解コントラストの向上により補填されるので、レジストパターン 7 4 の形状は良好にな

る。

【0128】

尚、第7の実施形態において用いられる、光が照射されるとスルホン酸を発生する溶解阻害剤としては、スチレンスルホン酸又はノルボルネンスルホン酸のエステルが挙げられ、具体的には、スチレンスルホン酸-*t*-ブチルエステル、スチレンスルホン酸-2-メチル-2-アダマンチルエステル、ノルボルネンスルホン酸-*t*-ブチルエステル又はノルボルネンスルホン酸-2-メチル-2-アダマンチルエステル等が挙げられるが、これらに限られない。

【0129】

(第8の実施形態)

以下、本発明の第8の実施形態に係るパターン形成方法について、図8(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0130】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0131】

ポリ((*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレン)-(ヒドロキシスチレン)) (但し、*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレン：ヒドロキシスチレン=35mol%：65mol%) (ベースポリマー) 2 g
 N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド (酸発生剤)
 0.4 g
 酢酸 (酸) 0.5 g
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 20 g

【0132】

次に、図8(a)に示すように、基板80の上に前述の化学増幅型レジスト材料を塗布して、膜厚が0.4 μ mであるレジスト膜81を形成する。

【0133】

次に、図8(b)に示すように、レジスト膜81に対して、NAが0.92であるKrFエキシマレーザ光82をフォトマスク83を介して照射してパターン露光を行なう。この場合、NAが0.92であるため、KrFエキシマレーザ光8

2 よりなる露光光はレジスト膜 8 1 に対してブリュースター角で入射する光成分を有している。

【0134】

次に、図 8 (c) に示すように、基板 8 0 に対して、ホットプレートにより 105℃の温度下で 60 秒間の加熱を行なう。このようにすると、レジスト膜 8 1 の露光部 8 1 a においては、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜 8 1 の未露光部 8 1 b においては、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0135】

次に、レジスト膜 8 1 を 2.38 wt % のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）により現像を行なうと、図 8 (d) に示すように、レジスト膜 8 1 の未露光部 8 1 b よりなり、0.13 μ m のライン幅を有すると共に良好な断面形状を有するレジストパターン 8 4 が得られる。

【0136】

第 8 の実施形態によると、化学増幅型レジスト材料が酸を有しているため、レジスト膜 8 1 に KrF エキシマレーザ光 8 2 よりなる露光光が照射されると、レジスト膜 8 1 の露光部 8 1 a の溶解レートが確実に高くなるので、レジスト膜 8 1 の溶解コントラストは確実に向上する。

【0137】

従って、第 8 の実施形態によると、レジスト膜 8 1 に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射することによるポーラリゼーション効果に起因して発生する露光光のコントラストの低減は、レジスト膜 8 1 の溶解コントラストの向上により補填されるので、レジストパターン 8 4 の形状は良好になる。

【0138】

尚、第 8 の実施形態においては、化学増幅型レジスト材料に含まれる酸として、酢酸を用いたが、これに代えて、アクリル酸又はギ酸を用いることができる。

【0139】

また、第 1 ～ 第 8 の実施形態においては、露光光として、KrF エキシマレー

ザ光（波長：248nm帯）、ArFエキシマレーザ（波長：193nm帯）、Xe₂レーザ光（波長：172nm帯）、F₂レーザ光（波長：157nm帯）、Kr₂レーザ光（波長：146nm帯）、ArKrレーザ光（波長：134nm帯）、Ar₂レーザ光（波長：126nm帯）又は極紫外線（波長：13nm帯、11nm帯又は5nm帯）等を適宜用いることができる。

【0140】

また、第1～第8の実施形態においては、露光光のNAは0.92であったが、これに限られず、本発明は、レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射する場合に適用される。レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光としては、通常、NAが0.9以上である場合に該当する。

【0141】

【発明の効果】

本発明に係る第1～第6のパターン形成方法によると、レジスト膜の溶解コントラストが確実に向上するため、レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を照射することに起因する露光光のコントラストの低減は、レジスト膜の溶解コントラストの向上により補填されるので、得られるレジストパターンの形状は良好になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

(a)～(d)は第1の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図2】

(a)～(d)は第2の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図3】

(a)～(e)は第3の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図4】

(a) ~ (d) は第 4 の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図 5】

(a) ~ (d) は第 5 の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図 6】

(a) ~ (d) は第 6 の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図 7】

(a) ~ (d) は第 7 の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図 8】

(a) ~ (d) は第 8 の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図 9】

(a) ~ (d) は従来のパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図 10】

ブリュースター角を説明する図である。

【図 11】

ポーラリゼーション効果を説明する図である。

【符号の説明】

- 10 基板
- 11 レジスト膜
 - 11a 露光部
 - 11b 未露光部
- 12 KrFエキシマレーザー
- 13 フォトマスク
- 14 レジストパターン
- 20 基板

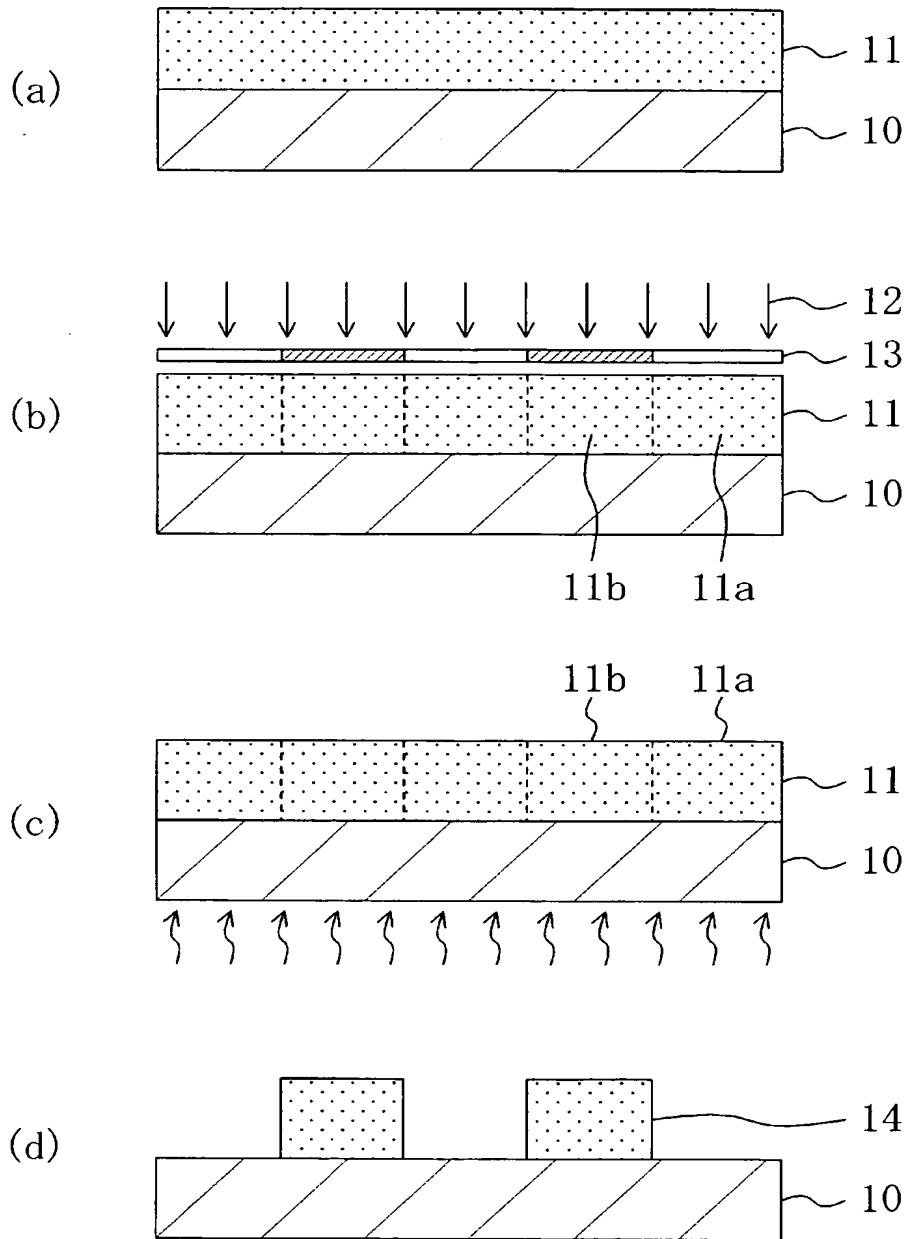
- 2 1 レジスト膜
 - 2 1 a 露光部
 - 2 1 b 未露光部
- 2 2 K r F エキシマレーザ
- 2 3 フォトマスク
- 2 4 レジストパターン
- 3 0 基板
 - 3 1 レジスト膜
 - 3 1 a 露光部
 - 3 1 b 未露光部
 - 3 2 アルカリ性水溶液
 - 3 3 難溶化層
 - 3 4 K r F エキシマレーザ光
 - 3 5 フォトマスク
 - 3 6 レジストパターン
- 4 0 基板
 - 4 1 レジスト膜
 - 4 1 a 露光部
 - 4 1 b 未露光部
 - 4 2 A r F エキシマレーザ
 - 4 3 フォトマスク
 - 4 4 レジストパターン
- 5 0 基板
 - 5 1 レジスト膜
 - 5 1 a 露光部
 - 5 1 b 未露光部
 - 5 2 K r F エキシマレーザ
 - 5 3 フォトマスク
 - 5 4 レジストパターン

6 0 基板
6 1 レジスト膜
6 1 a 露光部
6 1 b 未露光部
6 2 K r F エキシマレーザ
6 3 フォトマスク
6 4 レジストパターン
7 0 基板
7 1 レジスト膜
7 1 a 露光部
7 1 b 未露光部
7 2 K r F エキシマレーザ
7 3 フォトマスク
7 4 レジストパターン
8 0 基板
8 1 レジスト膜
8 1 a 露光部
8 1 b 未露光部
8 2 K r F エキシマレーザ
8 3 フォトマスク
8 4 レジストパターン

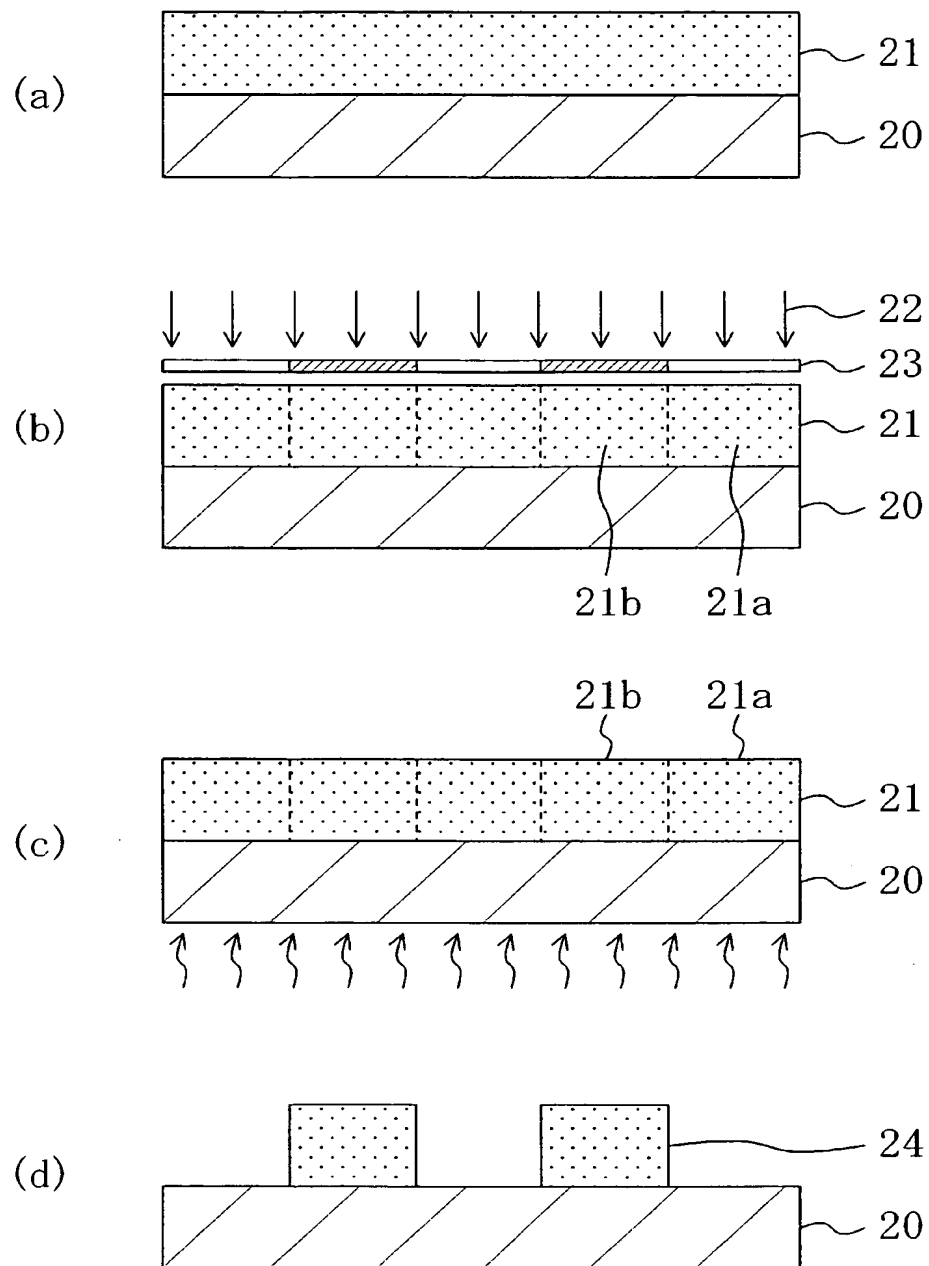
【書類名】

図面

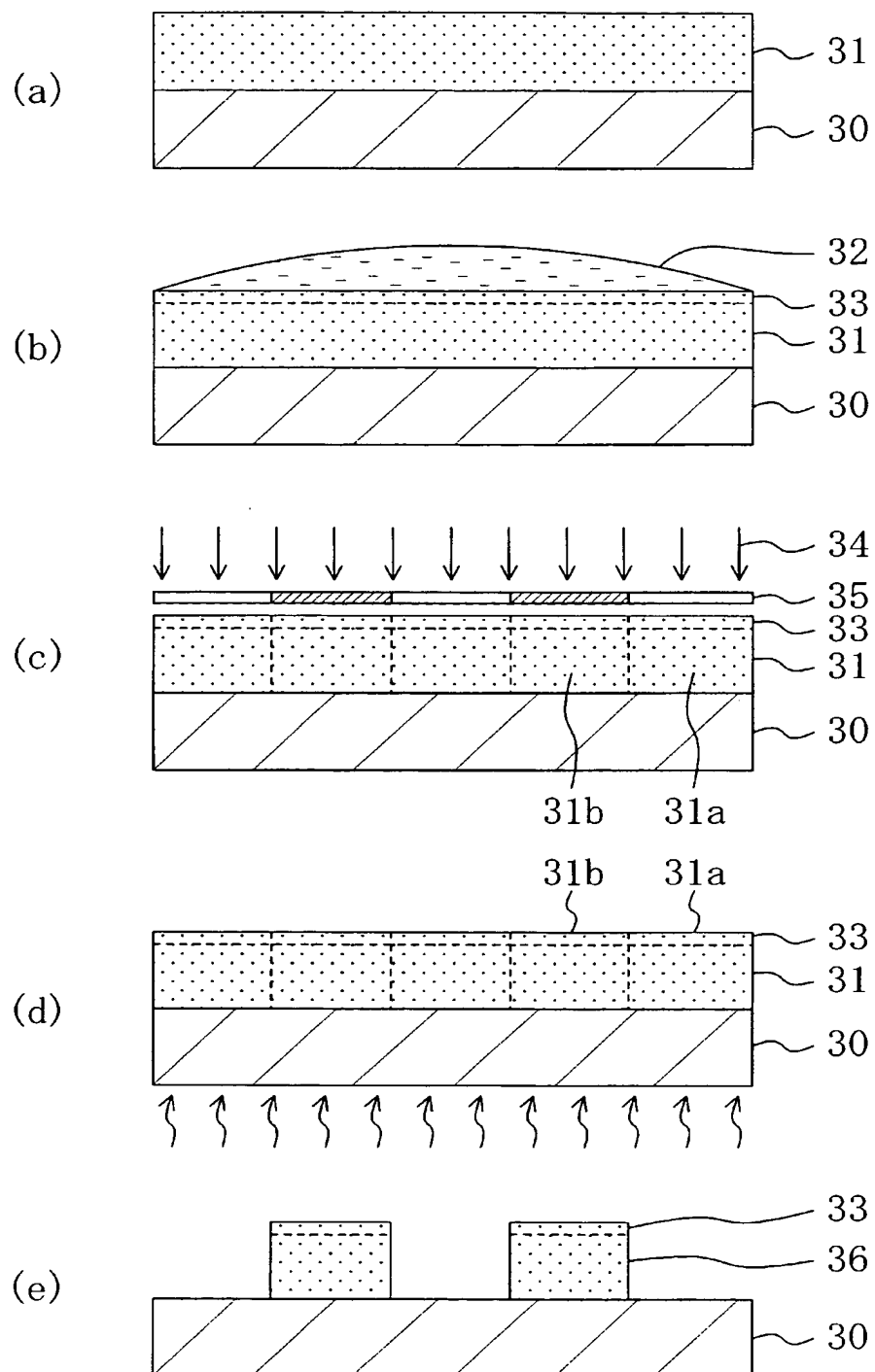
【図 1】



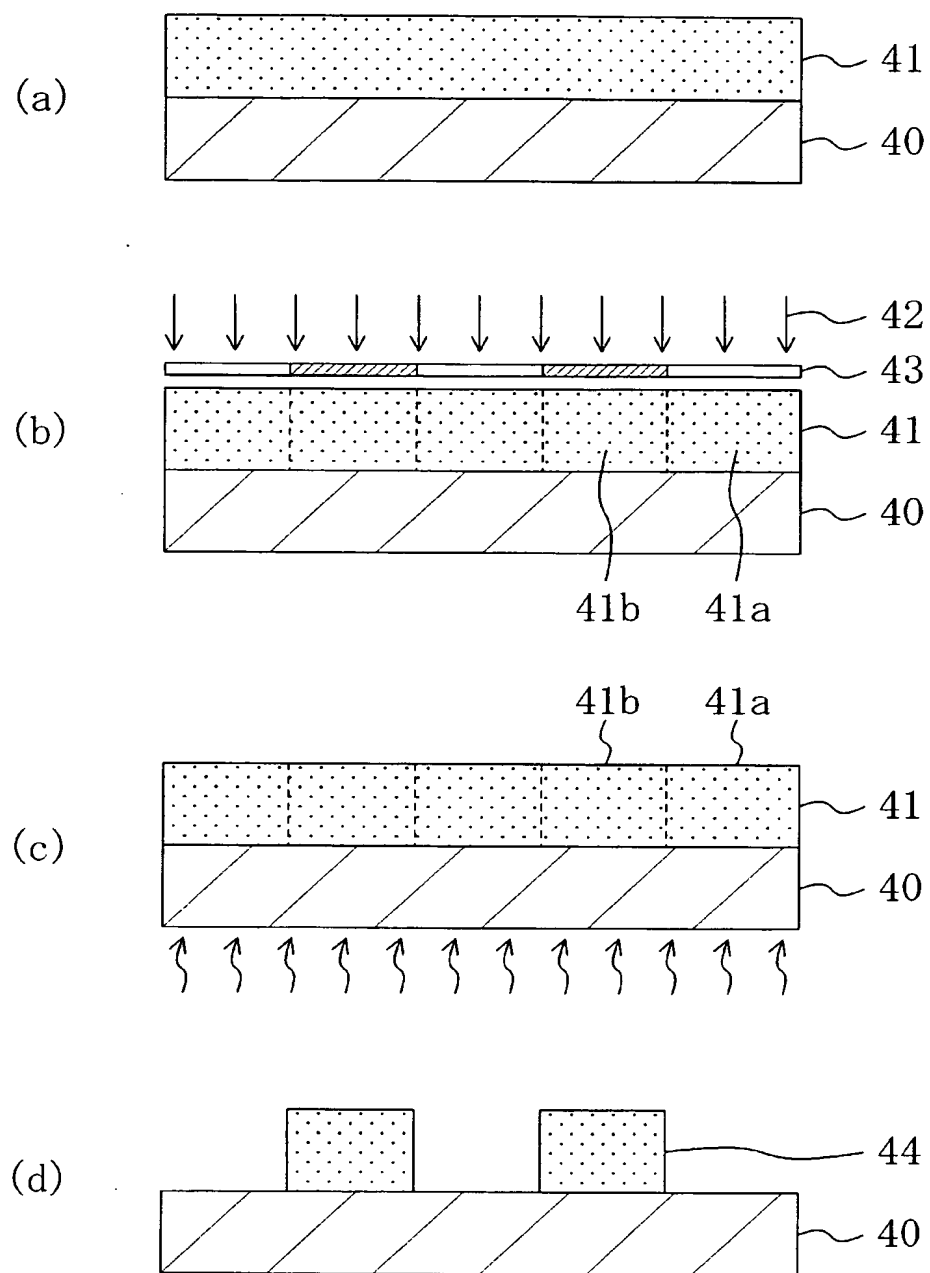
【図 2】



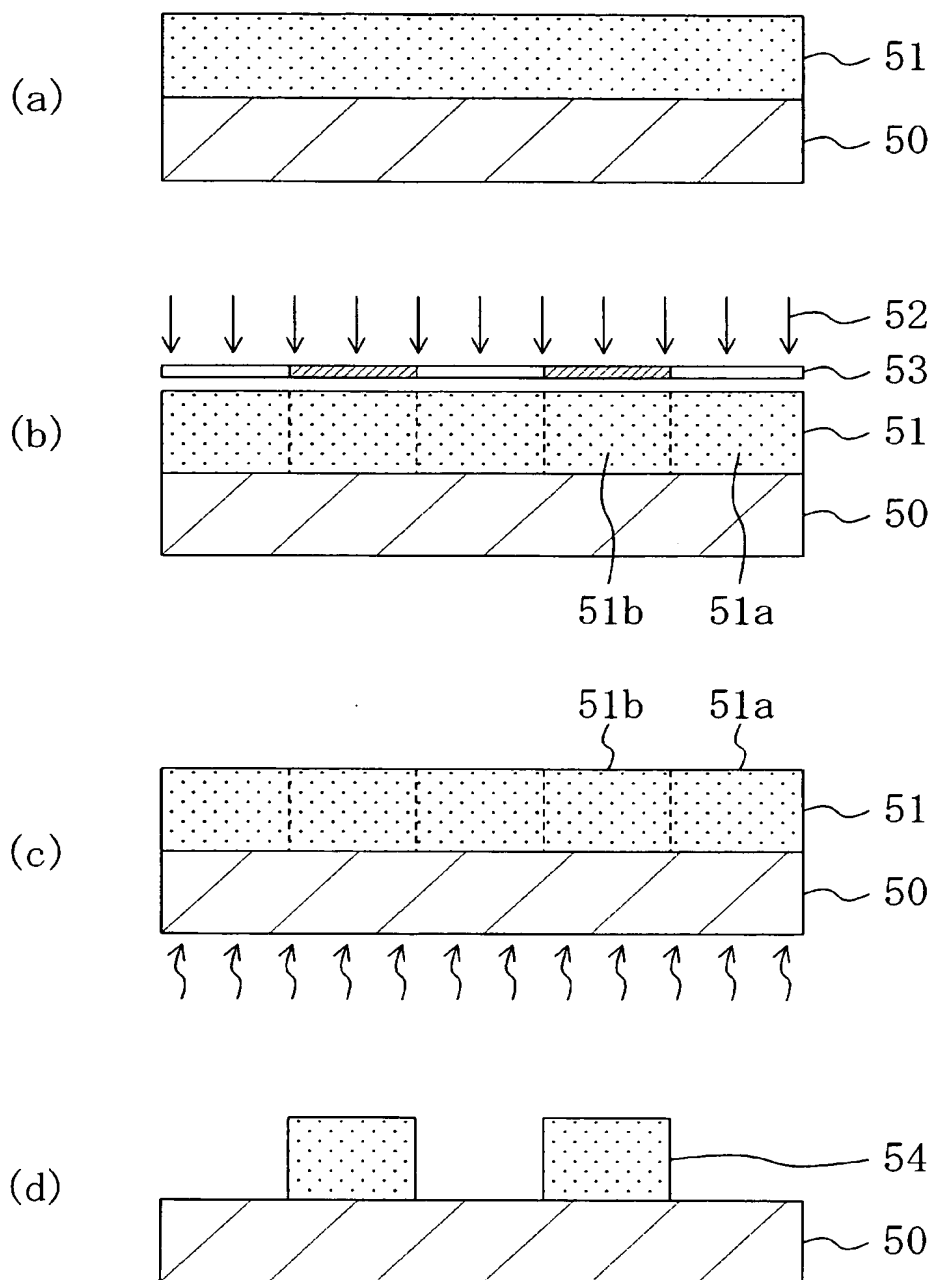
【図 3】



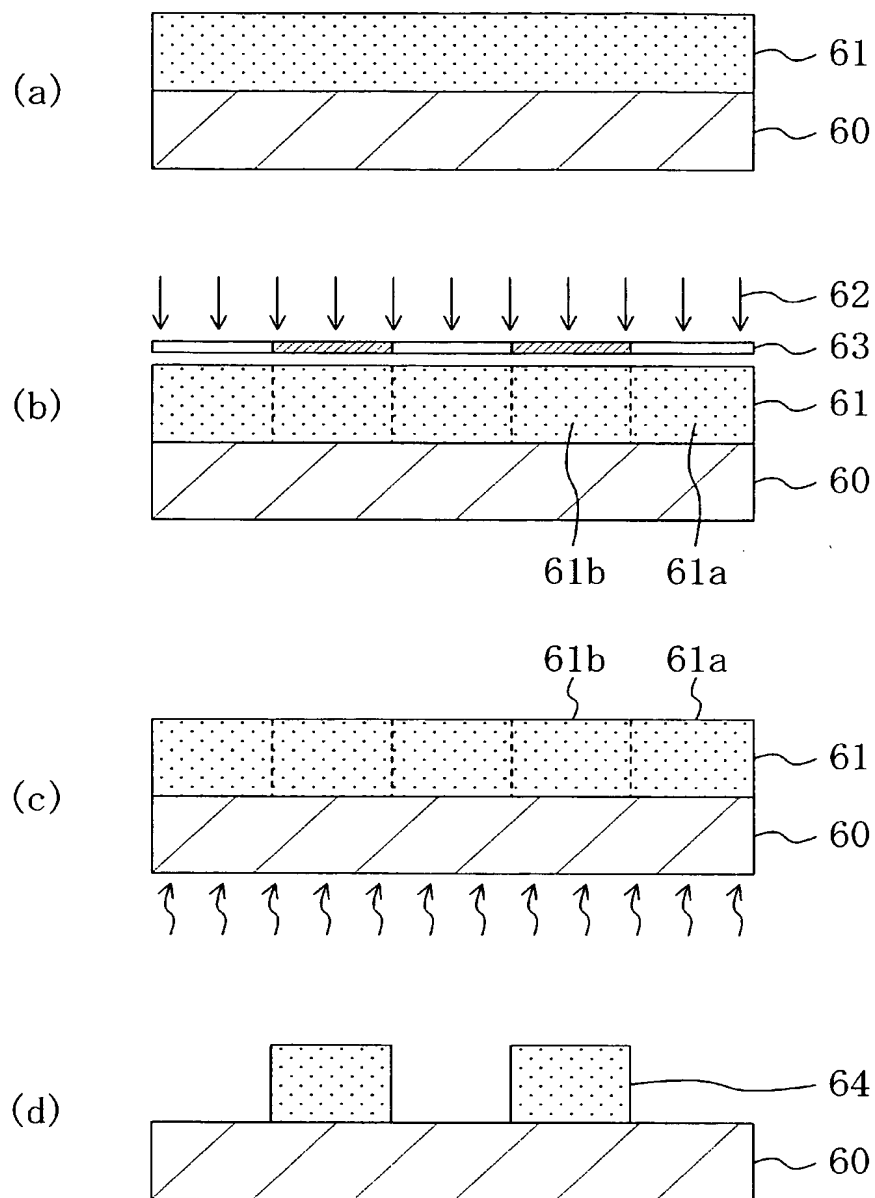
【図 4】



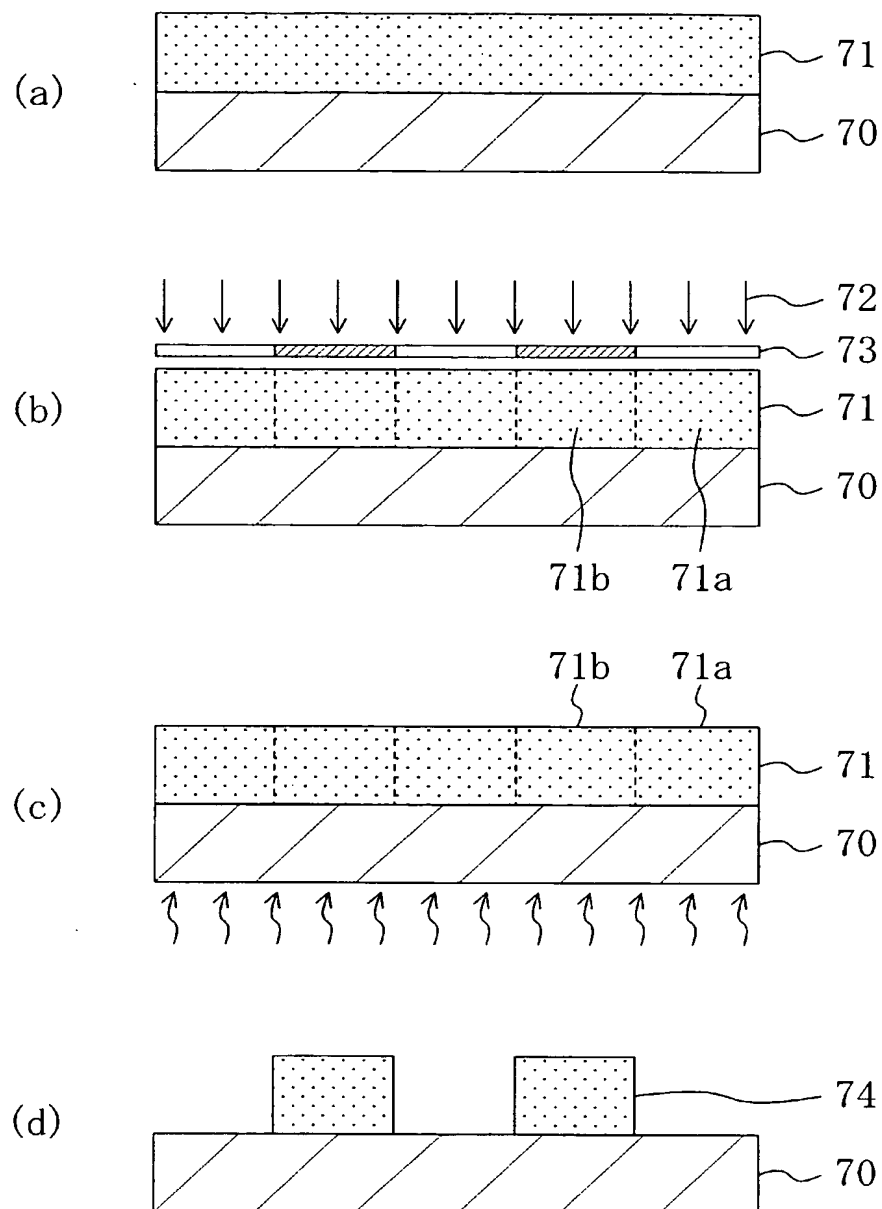
【図 5】



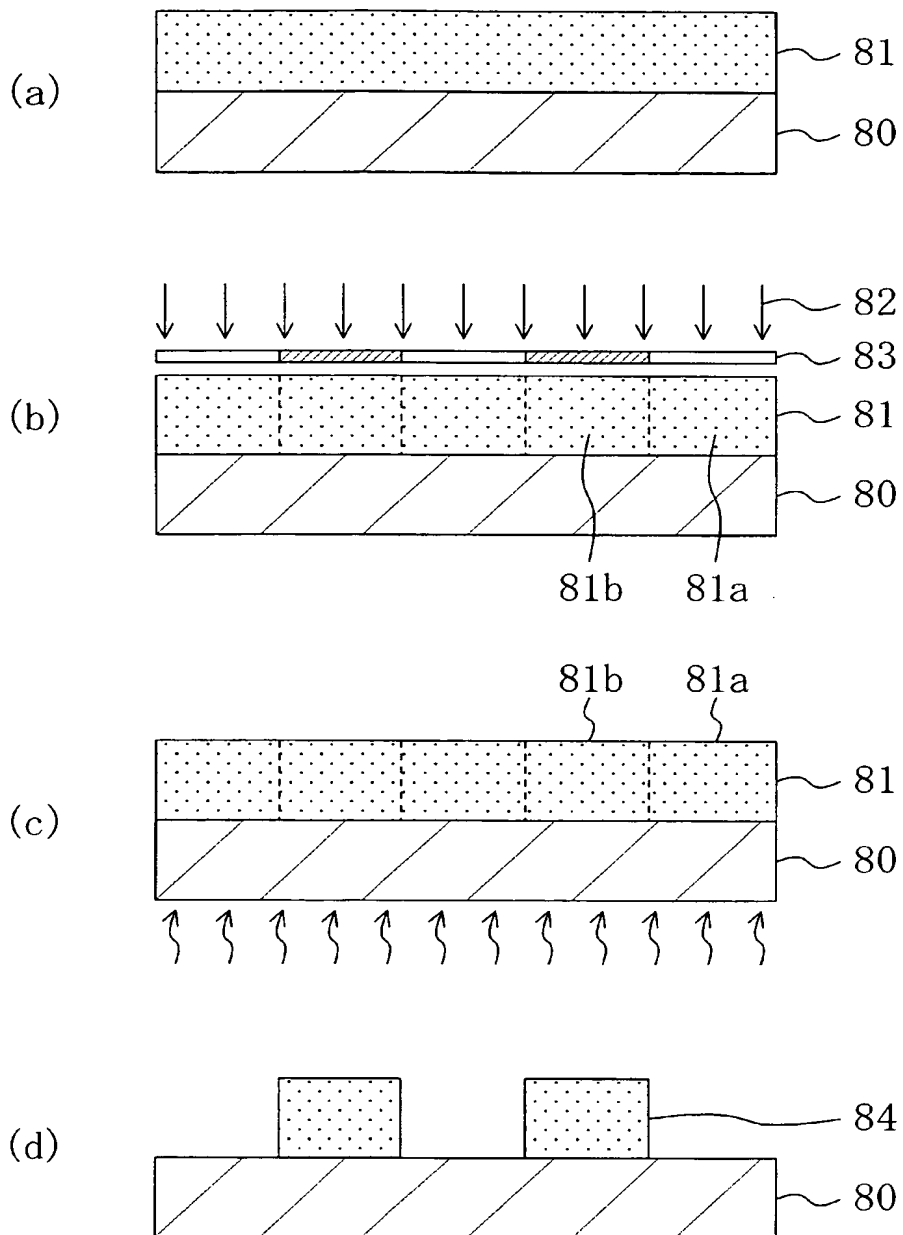
【図 6】



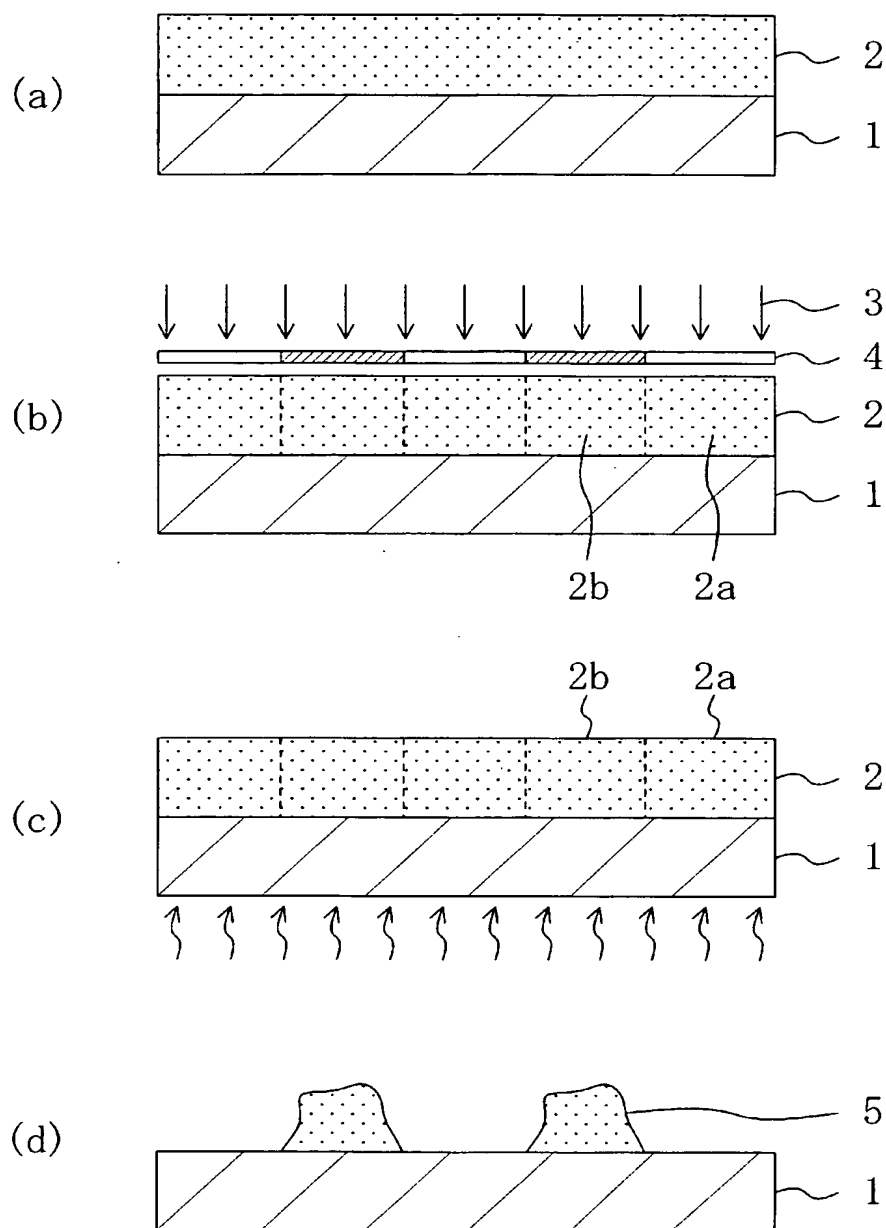
【図 7】



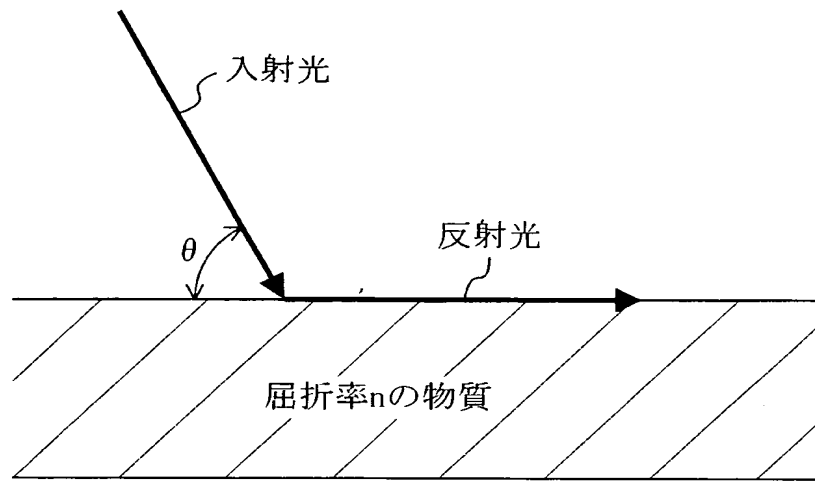
【図 8】



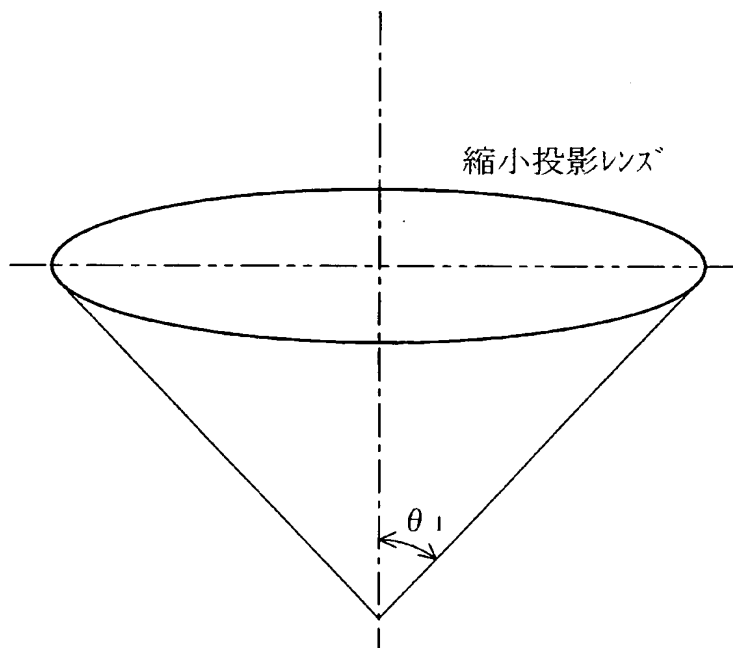
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 レジスト膜に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光を用いてレジストパターンを形成するにも拘わらず、レジストパターンの断面形状が良好になるようにする。

【解決手段】 アルカリ可溶性のポリマーのうち保護基により保護されているポリマーの割合が50%以上である化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜11を形成する。レジスト膜11に対して、NAが0.92であるKrFエキシマレーザー光12（レジスト膜11に対してブリュースター角で入射する光成分を有する露光光）を照射してパターン露光を行なった後、アルカリ性現像液により現像を行なって、レジストパターン14を形成する。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 3 7 9 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社